

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05217968  
PUBLICATION DATE : 27-08-93

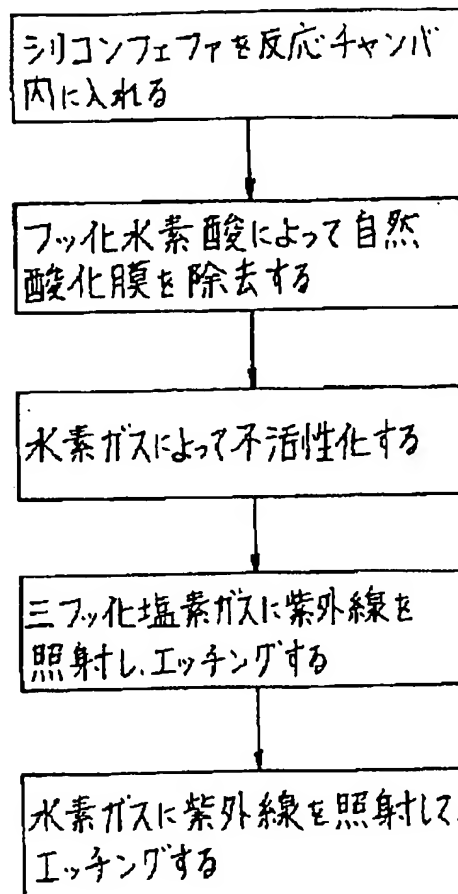
APPLICATION DATE : 03-02-92  
APPLICATION NUMBER : 04017920

APPLICANT : KAWASAKI STEEL CORP;

INVENTOR : KANEKO YOSHIO;

INT.CL. : H01L 21/302 H01L 21/304

TITLE : SURFACE PROCESSING OF  
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a method capable of obtaining the surface removing a high and flat contamination matter by initially removing a natural oxide film at washing the surface of a semiconductor substrate.

CONSTITUTION: After a semiconductor substrate is put in a reaction chamber to introduce hydrofluoric acid gas to remove a natural oxide film, chlorine fluoride gas is introduced and ultraviolet rays are applied to etch the semiconductor substrate, and further hydrogen gas is introduced and the ultraviolet rays are applied to it to remove chloride.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-217968

(43) 公開日 平成5年(1993)8月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/302	Z	7353-4M		
21/304	3 4 1 D	8728-4M		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-17920

(22) 出願日 平成4年(1992)2月3日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社  
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 小田 宗隆

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 白石 忠義

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 金子 良夫

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

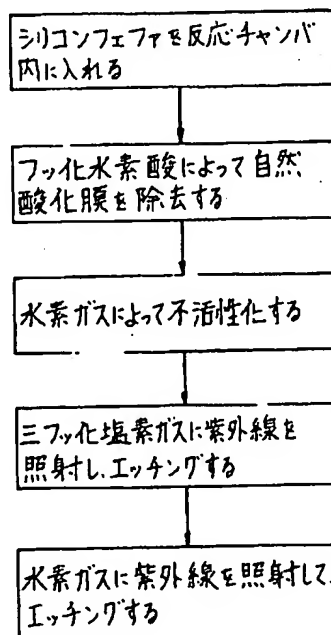
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 半導体基板の表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 半導体基板の表面を洗浄するに当たり、自然酸化膜を最初に除去して高度に平坦で汚染物質が除去された表面を得ることができる方法を提供する。

【構成】 半導体基板を反応チャンバ内に入れ、フッ化水素酸ガスを導入して自然酸化膜を除去した後、フッ化塩素ガスを導入し、紫外線を照射してエッチングを行い、さらに水素ガスを導入し、紫外線を照射して塩化物を除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜や表面に付着している汚染物質を乾式で除去するに当たり、

前記半導体基板を反応チャンバ内に入れる工程と、

この反応チャンバ内に気体状のフッ化水素酸を導入して半導体基板の表面に付着している自然酸化膜を除去する工程と、

前記反応チャンバ内をフッ化塩素を含む雰囲気とし、紫外線を照射することによって発生されるフッ素ラジカルと塩素ラジカルとによって半導体基板の表面をエッチングする工程と、

前記反応チャンバ内に水素雰囲気を導入し、紫外線の照射により発生される水素ラジカルによって半導体基板の表面をエッチングする工程とを具えることを特徴とする半導体基板の表面処理方法。

【請求項2】 前記半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜を除去した後、エッチングする以前に水素またはフッ素を反応チャンバ内に導入して半導体基板の表面を不活性化する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の半導体基板の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体基板の表面処理方法、特に半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜や表面に付着している汚染物質を乾式で除去する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば、LSIの製造において、その歩留りを向上するには、出発材料である半導体基板、例えばシリコンウエファの表面の汚染物質を除去し、完全な結晶状態とするとともに表面を平坦とすることが重要である。

【0003】 従来、半導体基板の乾式洗浄方法としては、特開昭62-272541号公報に記載されているように、半導体基板をハロゲンを含む雰囲気内に入れ、これに紫外線を照射してハロゲンラジカルを発生させて半導体基板の表面をエッチングする方法が提案されている。

【0004】 しかしながら、この従来の方法でシリコンウエファを処理すると、シリコンウエファの表面に不均一に残存している自然酸化膜のため、シリコンウエファのエッチングが不均一となり、乾式洗浄後の表面に大きな凹凸が形成されることになる。このようにシリコンウエファの表面に大きな凹凸があると、乾式洗浄したシリコンウエファの表面に非晶質状態のハロゲン化シリコンが残存することになる。このようにハロゲン化シリコンが残存して表面状態のまま次工程において熱酸化を行うと、形成されるシリコン酸化膜の密度が低くなってしまふとともにシリコン酸化膜とシリコンウエファ表面との界面の凹凸が大きくなってしまふ。その結果、絶縁膜と

して形成したシリコン酸化膜の耐圧が低くなり、素子特性が劣化してしまう欠点がある。

【0005】 このような欠点を一部分解決する方法として、特開平1-211925号公報には、塩素ラジカルを用いた乾式洗浄後、水素雰囲気中で加熱してシリコンウエファの表面に残存している非晶質物質を除去し、さらに表面を水素で終端させて高洗浄状態を安定に保つようにした方法が開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述した特開平1-211925号公報に記載された半導体基板の表面洗浄方法においては、半導体基板表面の汚染原子の低減と表面に付着した原子の制御が可能であるが、塩素ラジカルを用いた洗浄を行う前の半導体基板の表面に不均一に形成されている自然酸化膜を除去することができないので、乾式洗浄後の表面に依然として大きな凹凸が形成されることになる。このような表面状態のまま酸化膜を形成すると、酸化膜と半導体基板の表面との界面の凹凸が大きくなり、信頼性が低下してしまう欠点がある。

【0007】 本発明の目的は、上述した従来の洗浄方法の欠点を除去し、エッチングを行う以前に半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜を除去することによって大きな凹凸がない清浄な表面が得られるようにした半導体基板の表面洗浄方法を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の半導体基板の表面洗浄方法は、半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜や表面に付着している汚染物質を乾式で除去するに当たり、前記半導体基板を反応チャンバ内に入れる工程と、この反応チャンバ内に気体状のフッ化水素酸を導入して半導体基板の表面に付着している自然酸化膜を除去する工程と、前記反応チャンバ内をフッ化塩素を含む雰囲気とし、紫外線を照射することによって発生されるフッ素ラジカルと塩素ラジカルとによって半導体基板の表面をエッチングする工程と、前記反応チャンバ内を水素を導入し、紫外線に照射により発生される水素ラジカルによって半導体基板の表面をエッチングする工程とを具えることを特徴とするものである。

## 【0009】

【作用】 このような本発明による半導体基板の表面洗浄方法においては、先ず適量の水分を含んだフッ化水素酸で半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜を除去し、その後同一反応チャンバ内で半導体基板の表面に自然酸化膜が再び形成されることがないようにして、表面をエッチングするので、半導体基板の表面全体に亘って均一なエッチングを行うことができ、したがって半導体基板の表面に付着していた汚染物質を完全に除去することができるとともに表面に凹凸が形成されるのを防ぐことができる。また、フッ化塩素を含む雰囲気中に紫外線を

3

照射することによって塩素ラジカルとフッ素ラジカルとを生成し、塩化物を形成しない金属はフッ化物となり、またフッ化物を形成しない金属は塩化物となって昇華し、反応チャンバから排出されることになる。この反応で半導体基板の表面には塩化物(例えばシリコンウエファの場合には塩化シリコン)が形成されることになるが、反応チャンバ内に水素雰囲気を導入し、紫外線を照射して水素ラジカルを発生されこれによって表面の塩化物は除去されるので、完全結晶の表面が得られることになる。

【0010】

【実施例】図1は本発明による半導体基板の表面処理方法を実施するための洗浄装置の全体の構成を示す線図である。反応チャンバ1の内部には処理すべき半導体基板、本例ではシリコンウエファ2を支持するホルダ3を設け、このホルダの内部にはヒータ4を設ける。また、反応チャンバ1の一部分に石英製の窓5を設け、この窓と対向するように紫外線ランプ6を配置する。反応チャンバ1にはさらに、それぞれ流量計7〜10およびバルブ11〜14を経てフッ化水素ガス供給源15、三フッ化塩素ガス供給源16、水蒸気供給源17および水素ガス供給源18を連結するとともにバルブ19を介して排気口20を連結する。

【0011】次に、上述した装置によってシリコンウエファの表面を洗浄する順次の工程を図2に示すフローチャートをも参照して説明する。まず、シリコンウエファ2を反応チャンバ1内に入れ、ホルダ3の上に載置する。シリコンウエファ2はヒータ4によって100〜300℃の温度に加熱する。次に、バルブ11および13を開き、フッ化水素ガス供給源15および水蒸気供給源17からフッ化水素ガスおよび水蒸気を反応チャンバ1内に導入する。この際のフッ化水素ガスおよび水蒸気の供給流量を流量計7および9で測定し、それぞれ10ミリリットル/分および1ミリリットル/分となるように制御する。これによってシリコンウエファ2の表面に形成されている厚さ10Å程度の自然酸化膜が除去される。

【0012】上述したようにして、シリコンウエファ2の表面に形成されている自然酸化膜を除去した後、バルブ11および13を閉じ、バルブ14を開いて反応チャンバ1内に水素ガス供給源18から水素ガスを導入し、シリコンウエファの表面を不活性化する。次に、バルブ14を閉じ、バルブ12を開いて三フッ化塩素ガス供給源16から三フッ化塩素ガスを反応チャンバ1内に導入しながら紫外線ランプ6を動作させて波長が200〜300nmで、シリコンウエファ表面での強度が50mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を石英窓5を経て反応チャンバ内に照射する。三フッ化塩素ガスの反応チャンバ1内への供給流量は流量計8で測定し、50ミリリットル/分となるようにバルブ12を制御する。このように紫外線の照射によって発生されるフッ素ラジカルおよび塩素ラジカルによってシリコン

4

ウエファ2の表面をエッチングする。この際、シリコンウエファ2の表面には自然酸化膜が形成されていないので、均一なエッチングが可能となり、シリコンウエファの表面に付着されている汚染物質を除去することができる。とともに凹凸のない表面を得ることができる。

【0013】上述した三フッ化塩素ガスに紫外線を照射することによってフッ素ラジカルと塩素ラジカルとが生成され、汚染物質金属の内、塩化物を形成しない金属はフッ化物を形成し、フッ化物を形成しない金属は塩化物を形成し、これらフッ化物および塩化物はバルブ19および排気口20を経て反応チャンバ1から排出されることになるので、きわめて清浄な表面を得ることができる。しかし、このエッチングの際にシリコンウエファ1の表面には塩化シリコンが形成されることになるが、これは次工程で除去する。

【0014】すなわち、紫外線ランプ6を動作させたままで、バルブ12を閉じ、バルブ14を開いて水素ガス供給源18から水素ガスを反応チャンバ1に導入する。このように水素ガスに紫外線を照射することによって水素ラジカルを生成させ、これによってシリコンウエファ2の表面に形成されている塩化シリコンを除去することができる。このようにして、平滑であるとともに完全結晶のまま維持された表面を有するシリコンウエファを得ることができる。

【0015】図3は上述した本発明の方法によって洗浄したシリコンウエファの表面と、自然酸化膜を除去する工程を除き、その他の工程は上述した実施例と同様に処理したシリコンウエファの表面に形成されている凹凸を原子間力顕微鏡を用いて測定した結果を示すものであり、平坦度はこの原子間力顕微鏡で測定した凹部と凸部のそれぞれ最大値の差をnmの単位で表したものである。自然酸化膜を除去しない場合には、平坦度は約5nmであり、表面には大きな凹凸が形成されていたが、本発明の方法では平坦度は約1.2nmと極めて小さく、非常に平滑な表面が得られることが分かった。

【0016】図4は自然酸化膜を除去した後、シリコンウエファの表面をエッチングするためのガスとして塩素ガスおよびフッ素ガスをそれぞれ単独で使用した場合と、上述した実施例のように三フッ化塩素ガスを使用した場合との、残留重金属の濃度を示すものである。これらの処理を行うに当たっては、波長200〜300nmの紫外線をシリコンウエファの表面での強度が50mW/cm<sup>2</sup>となるように照射し、シリコンウエファを10nmだけエッチングした。塩素ガスおよびフッ素ガスをそれぞれ単独で使用した場合には、鉄およびニッケルの残留濃度は9〜10×10<sup>8</sup>原子/cm<sup>2</sup>と高かったが、本発明の方法では4〜5×10<sup>8</sup>原子/cm<sup>2</sup>と小さくこれらの重金属をきわめて効率良く除去することができることが分かった。

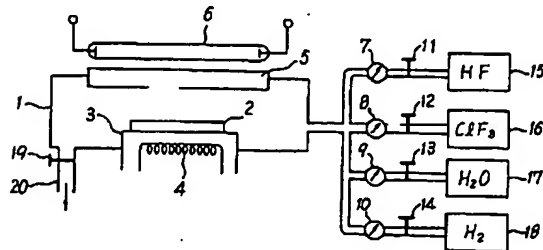
【0017】本発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能である。例え

ば、上述した実施例においては、シリコンウエファの表面に形成されている自然酸化膜を除去した後、水素ガスを反応チャンバに導入して表面を不活性化したが、シリコンウエファは反応チャンバから出さないで、自然酸化膜が形成される恐れは小さいので、このような不活性化処理は必ずしも行わなくても良い。また、この不活性化処理は水素ガス以外のガス、例えばフッ素ガスを使用することもできる。さらに、水素ラジカルによって塩化シリコンを除去した後、紫外線の照射を止め、水素によってシリコンウエファの表面を終端させるようにしても良い。

【0018】

【発明の効果】 上述した本発明による半導体基板の表面処理方法によれば、半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜を完全に除去した後に、フッ化塩素ガスによるエッチングを行うようにしたので、重金属などの汚染物質が少なく、非常に平滑度の高い表面を有する半導体基板を得ることができる。さらに、総ての処理は、半導体基板を同じ反応チャンバ内に入れたままで行うことができ、洗浄中の汚染がないとともに工程が簡単になる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明による半導体基板の表面処理方法を実施する装置の構成を示す線図である。

【図2】 図2は、本発明による洗浄方法の順次の工程を示すフローチャートである。

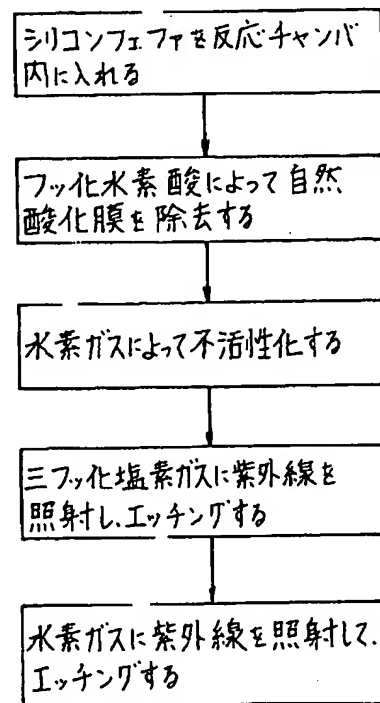
【図3】 図3は、本発明による洗浄方法の効果を示すグラフである。

【図4】 図4は、同じく本発明による洗浄方法の効果を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 反応チャンバ
- 2 シリコンウエファ
- 3 ホルダ
- 4 ヒータ
- 5 石英窓
- 6 紫外線ランプ
- 7~10 流量計
- 11~14, 19 バルブ
- 15~18 ガス供給源
- 20 排気口

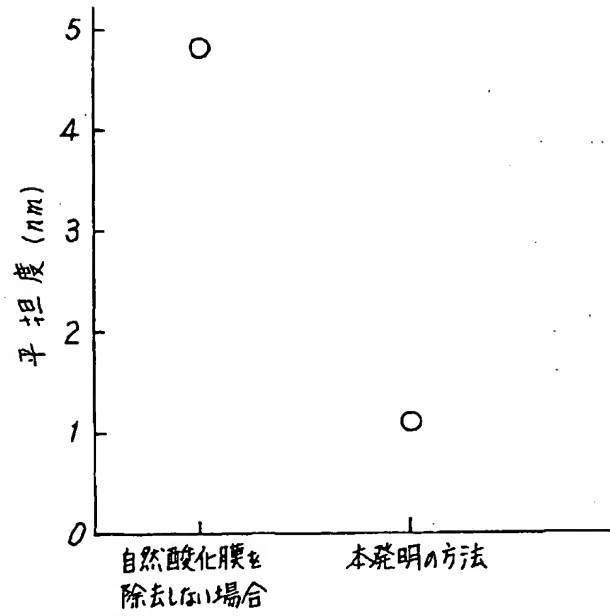
【図2】



(5)

特開平5-217968

【図3】



【図4】

